

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-264914

(43)Date of publication of application : 26.09.2000

(51)Int.CI. C08F 4/80
C08F 12/06
C08F 20/10

(21)Application number : 11-070340 (71)Applicant : JAPAN CHEMICAL INNOVATION
INSTITUTE

(22)Date of filing : 16.03.1999 (72)Inventor : SAWAMOTO MITSUO
UEGAKITO MASAMI
TAKAHASHI HIDETOMO
ANDO TAKESHI

(54) INITIATOR SYSTEM FOR LIVING RADICAL POLYMERIZATION AND POLYMER PRODUCTION USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an initiator system for living radical polymerization capable of obtaining a polymer having narrow molecular weight distribution while controlling the molecular weight and suppressing the side reaction in the living radical polymerization of methylmethacrylate or styrene by utilizing a small amount of a transition metal complex.

SOLUTION: This initiator system for living radical polymerization comprises a component (A) chloroindenyl bis(triarylphosphine) ruthenium and a component (B) an α -halogeno-carbonyl compound or an α -halogenocarboxylic acid ester. The component (C) an aluminum trialkoxide is preferably included.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-264914

(P2000-264914A)

(43)公開日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 F 4/80
12/06
20/10

識別記号

F I

C 0 8 F 4/80
12/06
20/10

テマコード(参考)

4 J 0 1 5

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平11-70340

(22)出願日 平成11年3月16日 (1999.3.16)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成10年9月16日
社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集47巻7
号」に発表

(71)出願人 597071652

財団法人 化学技術戦略推進機構
東京都台東区柳橋2丁目22番13号

(72)発明者 澤本 光男

京都府京都市左京区静市市原町920-23

(72)発明者 上垣外 正己

京都府京都市左京区浄土寺南田町27大文字
ハイツ255

(72)発明者 高橋 秀知

京都府京都市下京区大宮通高辻下ル高辻大
宮町113ソレイユにしわ302

(74)代理人 100095588

弁理士 田治米 登 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リビングラジカル重合開始剤系及びそれを用いる重合体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 メタクリル酸メチルまたはスチレンをリビングラジカル重合させる際に、少量の遷移金属錯体の使用で、分子量分布の狭い重合体を分子量を制御しつつ副反応を抑制して得られるようにすることを目的とする。

【解決手段】 リビングラジカル重合開始剤系を、成分(A)クロロインデニルビス(トリアリールホスフィン)ルテニウムと成分(B)α-ハロゲノカルボニル化合物又はα-ハロゲノカルボン酸エステルとから構成する。更に成分(C)アルミニウムトリアルコキシドを併用してもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の成分(A)及び(B)：

(A)クロロインデニルビス(トリアリールホスフィン)ルテニウム； 及び

(B) α -ハロゲンカルボニル化合物又は α -ハロゲンカルボン酸エステルからなることを特徴とするリビングラジカル重合開始剤系。

【請求項2】 更に、成分(C)：

(C)アルミニウムトリアルコキシドを含む請求項1記載のリビングラジカル重合開始剤系。

【請求項3】 成分(B)が、2,2-ジクロロアセトフェノン、2-クロロ-2,4,4-トリメチルグルタル酸ジメチル又は2-ブロモ-2-メチルプロパン酸エチルである請求項1又は2記載のリビングラジカル重合開始剤系。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のリビングラジカル重合開始剤系の存在下で、ラジカル重合性単量体をリビング重合させることを特徴とする重合体の製造方法。

【請求項5】 ラジカル重合性単量体が(メタ)アクリル酸エステル又は芳香族ビニル化合物である請求項4記載の製造方法。

【請求項6】 (メタ)アクリル酸エステルがメタクリル酸メチルであり、芳香族ビニル化合物がスチレンである請求項5記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リビングラジカル重合開始剤系に関し、より詳しくは、少量の遷移金属錯体の使用で、分子量を制御しつつ分子量分布の狭いリビング重合体を容易に得ることができるリビングラジカル重合開始剤系とそれを用いる重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】分子量を制御しつつ分子量分布の狭い重合体をラジカル重合性単量体(例えば、ビニル化合物)から製造する方法として、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム等の遷移金属錯体と、四塩化炭素、1-フェニルエチルクロリド等のハロゲン化合物とから構成した重合開始剤系の酸化-還元反応を利用した様々なリビングラジカル重合法が提案されている(Macromolecules, Vol.28,1721(1995); J. Am. Chem. Soc., Vol. 117, 5614 (1995); 特開平8-41117号公報等参照)。遷移金属錯体を用いるこれらの重合法は、使用可能な単量体の範囲が広く、分子量の制御も比較的容易であり、またブロック共重合体の合成が可能であり、汎用性の高いリビングラジカル重合法として知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら

の遷移金属錯体を用いるリビングラジカル重合法では、リビングポリマーのリビング性を保つために重合開始剤系の一成分である高価な遷移金属錯体を多量に(例えば、ラジカル重合性単量体1モルに対し少なくとも5～10ミリモル以上)使用する必要があるという問題があった。また、遷移金属錯体を多量に使用するために、重合終了後の遷移金属錯体の除去処理が煩雑になるという問題もあった。

【0004】本発明は、以上の従来の技術の課題を解決しようとするものであり、(メタ)アクリル酸エステル又は芳香族ビニル化合物等のラジカル重合性単量体をリビング重合させる際に、少量の遷移金属錯体の使用で、分子量分布の狭い重合体を、分子量を制御しつつ副反応を抑制して得られるようにすることを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、遷移金属錯体としてクロロインデニルビス(トリアリールホスフィン)ルテニウムと、特定のハロゲン化合物とから構成したリビングラジカル重合開始剤系を使用することにより上述の目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】即ち本発明は、下記の成分(A)及び(B)：

(A)クロロインデニルビス(トリアリールホスフィン)ルテニウム； 及び
(B) α -ハロゲンカルボニル化合物又は α -ハロゲンカルボン酸エステルからなることを特徴とするリビングラジカル重合開始剤系を提供する。

【0007】また、本発明は、上述のリビングラジカル重合開始剤系の存在下で、ラジカル重合性単量体をリビング重合させることを特徴とする重合体の製造方法を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明のリビングラジカル重合開始剤系は、遷移金属錯体(成分(A))としてクロロインデニルビス(トリアリールホスフィン)ルテニウムを使用し、ハロゲン化合物(重合開始剤(成分(B)))として α -ハロゲンカルボニル化合物又は α -ハロゲンカルボン酸エステルを使用する。このため、明確な理由は不明であるが、従来に比べ少量(例えば、ラジカル重合性単量体1モルに対し0.5～3ミリモル)の遷移金属錯体の使用で、分子量分布の狭い重合体を、分子量を制御しつつ副反応を抑制して得ることができる。

【0010】本発明において、成分(A)のクロロインデニルビス(トリアリールホスフィン)ルテニウムの好ましい具体例としては、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムを挙げることができる。

【0011】また、成分(B)の α -ハロゲンカルボニル化合物の好ましい具体例としては、2,2-ジクロロ

アセトフェノンを挙げることができる。また、 α -ハロゲノカルボン酸エステルとしては、2-クロロ-2,4,4-トリメチルグルタル酸ジメチル、2-ブロモ-2-メチルプロパン酸エチル等を挙げることができる。

【0012】本発明のリビングラジカル重合開始剤系において、成分(A)の金属錯体及び成分(B)の重合開始剤の配合モル比率((A)/(B))は、後者が少なすぎると重合速度が遅くなり、多すぎると分子量分布が広くなるので、好ましくは0.05~0.25である。

【0013】本発明のリビングラジカル重合開始剤系は、成分(A)の金属錯体及び成分(B)重合開始剤に加えて、重合速度向上のためにルイス酸(成分(C))としてアルミニウムトリアルコキシドを更に含有することが好ましい。特に、リビング重合させるラジカル重合性単量体が芳香族ビニル化合物である場合には、成分(C)を成分(A)及び(B)と併用すると重合速度をいっそう速めることができる。

【0014】成分(C)のアルミニウムトリアルコキシドの好ましい具体例としては、アルミニウムトリイソブロボキシドを挙げることができる。

【0015】成分(C)のルイス酸を使用した場合、それと成分(B)の重合開始剤の配合モル比率((C)/(B))は、前者が多すぎると重合反応後の後処理が煩雑となるので好ましくは40以下である。

【0016】本発明のリビングラジカル重合開始剤系は、通常、使用直前に成分(A)の金属錯体、成分(B)の重合開始剤、及び必要に応じて成分(C)のルイス酸を常法により混合することにより製造することができる。また、成分(A)の金属錯体、成分(B)の重合開始剤及び成分(C)のルイス酸をそれぞれ別々に保管しておき、重合反応系の中にそれぞれ別々に添加し、重合反応系の中で混合してリビングラジカル重合開始剤系として機能するようにしてもよい。

【0017】次に、本発明のリビングラジカル重合開始剤系を使用する重合体の製造方法について説明する。

【0018】この製造方法は、基本的には本発明のリビングラジカル重合開始剤系の存在下、ラジカル重合性単量体(好ましくはアクリル酸エステルとメタクリル酸エステルの総称である(メタ)アクリル酸エステル、特に好ましくはメタクリル酸メチルや芳香族ビニル化合物、中でもスチレン)を、トルエンなどの溶剤中でリビング重合させるものである。これにより、重合率の増大にはほぼ比例して、得られる重合体の数平均分子量(M_n)を増大させることができ、更に重量平均分子量/数平均分子量の比(M_w/M_n)で表される分子量分布を1に近い値とすることができます。従って、重合の進行時に、連鎖停止や移動反応による重合体が生成することなく、リビング重合を進行させることができる。更に、重合がほぼ完了した重合反応系に新たに単量体を添加すれば、分子量分布(M_w/M_n)を1に近い値に保持したまま数

平均分子量を増大させることができる。よって、本発明によれば、重合反応の完了後もラジカルの成長末端が停止反応を起こしておらず、リビング状態を保つことができる。

【0019】本発明の製造方法において、重合反応系内のラジカル重合性単量体の初期濃度は、小さすぎると反応速度が遅すぎ、高すぎると生成ラジカルのラジカル重合性単量体への連鎖移動反応が増大し、得られる重合体の分子量分布が広くなるので、好ましくは2~4 mmol

10 (モル)/L(リットル)の範囲である。その際、成分(B)の重合開始剤の濃度は、ラジカル重合性単量体の濃度に応じて差はあるものの、好ましくは20~40 mmol/Lである。また、成分(A)の金属錯体の濃度は、好ましくは1~5 mmol/Lである。また、成分(C)のルイス酸の濃度は、好ましくは80 mmol/L以下である。

【0020】なお、重合反応系内の成分(A)の金属錯体と成分(B)の重合開始剤との好適な配合モル比率、並びに成分(B)の重合開始剤と成分(C)のルイス酸との好適な配合モル比率は、本発明のリビングラジカル重合開始剤系におけるそれらの好適な配合モル比率と同じである。

【0021】本発明の製造方法において、リビングラジカル重合反応の開始に際しては、窒素のような不活性気体の雰囲気下、反応容器にラジカル重合性単量体、溶媒、ルイス酸(成分(C))及び金属錯体(成分(A))からなる混合物を調製し、これに重合開始剤(成分(B))を加えることが好ましい。このようにして得られた混合物を加温することにより重合が開始する。

【0022】重合温度は、通常60~100°Cの範囲である。重合時間は、重合に際して採用される諸条件に応じて必ずしも一様ではないが、多くの場合、数時間から数十時間程度で十分であり、これによってラジカル重合性単量体の重合率を90%以上にすることができる。

【0023】重合反応終了後、重合反応系を0°C以下、好ましくは-78°C程度に冷却して反応を停止させ、次いでトルエン等の有機溶媒で生成重合体を抽出し、希釈酸水溶液にて重合開始剤系の金属成分等を除去した後、揮発分を蒸発させることによって重合体を得ることができる。

【0024】
【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0025】なお、以下の実施例並びに比較例において、特に断りのない限り、操作は全て乾燥窒素ガス雰囲気下で行い、試薬類は容器から注射器により採取し、反応系に添加した。また、溶媒及びラジカル重合性単量体は、蒸留によって精製し、これに乾燥窒素ガスを吹き込んだ後に用いた。

【0026】実施例1

メタクリル酸メチル2.81mL(26.3ミリモル)、トルエン5.21mL及びn-オクタン0.600mLをシュレンク反応管に採取し、均一に混合した。この混合溶液にアルミニウムトリイソプロポキシドの125mmol/Lトルエン溶液4.21mL(0.526ミリモル)を加え、次いで、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム51.1mg(0.0658ミリモル)を室温で加えて十分に攪拌し、最後に2,2-ジクロロアセトフェノンの807mmol/Lトルエン溶液0.326mL(0.263ミリモル)を加えた。得られた混合物を100°Cに加温することにより重合反応を開始させた。

【0027】重合反応を開始後4時間経過した時点で、重合反応系を-78°Cに冷却することにより、重合反応を停止させた。n-オクタンを内部標準として、得られた反応液中のメタクリル酸メチル濃度をガスクロマトグラフ法にて分析した。その結果、メタクリル酸メチルの重合率は36%であった。

【0028】また、反応液中に存在するポリメタクリル酸メチルの数平均分子量(Mn)は3700であり、重量平均分子量(Mw)は4300であり、従って分子量分布(Mw/Mn)は1.15であった。

【0029】ここで、Mn及びMwの値は、ゲル・バーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)を用いて、次の条件にて測定した結果得られた数値である。なお、得られたポリメタクリル酸メチルのGPC曲線は単峰性であった。

【0030】

カラム：ショウデックスK-805L(3本直列)

溶媒：クロロホルム

温度：40°C

検出器：RI

流速：1mL/分

【0031】実施例2

実施例1において、重合反応を開始して18時間後に重合反応を停止させた以外は、実施例1と同様に重合反応を行い、同様に分析した。その結果、メタクリル酸メチルの重合率は90%、数平均分子量は10500、重量平均分子量は11900、Mw/Mnは1.14であり、GPC曲線は単峰性であった。

【0032】実施例2を実施例1と比較すれば明らかなように、重合率を増大させると、それにはほぼ比例して得られる重合体の数平均分子量(Mn)が増大し、Mw/Mnの値が1に近い値に保たれていることがわかる。

【0033】実施例3

実施例1において、重合温度を80°Cにした以外は、実施例1と同様にして重合反応を開始させた。重合反応を開始して12時間経過後、重合反応系を冷却して重合反応を停止させ、実施例1と同様にして重合反応の結果を

調べた。その結果、メタクリル酸メチルの重合率は21%、数平均分子量は1900、重量平均分子量は2300、Mw/Mnは1.22であり、GPC曲線は単峰性であった。

【0034】実施例4

実施例3において、重合反応を開始して123時間後に重合反応を停止させた以外は、実施例3と同様に処理して重合反応の結果を調べた。メタクリル酸メチルの重合率は97%、数平均分子量は11300、重量平均分子量は12600、Mw/Mnは1.12であり、GPC曲線は単峰性であった。

【0035】実施例4を実施例3と比較すれば明らかのように、重合率を増大させると、それにはほぼ比例して得られる重合体の数平均分子量(Mn)が増大し、Mw/Mnの値が1に近い値に保たれていることがわかる。

【0036】実施例5

実施例1において、重合温度を60°Cにした以外は、実施例1と同様にして重合反応を開始させた。重合反応を開始して123時間後、重合反応系を冷却して重合反応を停止させ、実施例1と同様にして重合反応の結果を調べた。その結果、メタクリル酸メチルの重合率は36%、数平均分子量は3500、重量平均分子量は4200、Mw/Mnは1.19であり、GPC曲線は単峰性であった。

【0037】実施例6

実施例5において、重合反応を開始して436時間後に重合反応を停止させた以外は、実施例5と同様に処理して重合反応の結果を調べた。メタクリル酸メチルの重合率は95%、数平均分子量は11200、重量平均分子量は12500、Mw/Mnは1.12であり、GPC曲線は単峰性であった。

【0038】実施例6を実施例5と比較すれば明らかのように、重合率を増大させると、それにはほぼ比例して得られる重合体の数平均分子量(Mn)が増大し、Mw/Mnの値が1に近い値に保たれていることがわかる。

【0039】実施例7

メタクリル酸メチル3.68mL(34.4ミリモル)、トルエン6.84mL及びn-オクタン0.745mLをシュレンク反応管に採取し、均一に混合した。この混合溶液にアルミニウムトリイソプロポキシドの125mmol/Lトルエン溶液5.50mL(0.688ミリモル)を加え、次いで、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム26.7mg(0.0343ミリモル)を室温で加え、よく攪拌し、最後に2,2-ジクロロアセトフェノンの807mmol/Lトルエン溶液0.426mL(0.344ミリモル)を加えた。これを100°Cに加温することにより重合反応を開始させた。

【0040】重合反応を開始して5時間後、重合反応系を冷却することにより重合反応を停止させた以外は、実

7
施例1と同様に処理して重合反応の結果を調べた。その結果、メタクリル酸メチルの重合率は41%、数平均分子量は3900、重量平均分子量は4600、Mw/Mnは1.19であり、GPC曲線は単峰性であった。

【0041】実施例8

実施例7において、重合反応を開始して31時間後に重合反応を停止させた以外は、実施例7と同様に処理して重合反応の結果を調べた。メタクリル酸メチルの重合率は91%、数平均分子量は10900、重量平均分子量は12300、Mw/Mnは1.13であり、GPC曲線は単峰性であった。

【0042】実施例8を実施例7と比較すれば明らかなように、重合率を増大させると、それにほぼ比例して得られる重合体の数平均分子量(Mn)が増大し、Mw/Mnの値が1に近い値に保たれていることがわかる。

【0043】実施例9

メタクリル酸メチル3.42mL(32.0ミリモル)、トルエン3.17mL及びn-オクタン0.693mLをシュレンク反応管に採取し、均一に混合した。この混合溶液にアルミニウムトリイソプロポキシドの125mmol/Lトルエン溶液5.12mL(0.688ミリモル)を加え、次いで、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムの5mmol/Lトルエン溶液3.20mL(0.0160ミリモル)を室温で加え、よく攪拌し、最後に2,2-ジクロロアセトフェノンの807mmol/Lトルエン溶液0.396mL(0.320ミリモル)を加えた。これを100°Cに加温することにより重合反応を開始させた。

【0044】重合反応を開始して4時間後、重合反応系を冷却することにより重合反応を停止させた以外は、実施例1と同様に処理して重合反応の結果を調べた。その結果、メタクリル酸メチルの重合率は16%、数平均分子量は1600、重量平均分子量は2100、Mw/Mnは1.26であり、GPC曲線は単峰性であった。

【0045】実施例10

実施例9において、重合反応を開始して49時間後に重合反応を停止させた以外は、実施例9と同様に処理して重合反応の結果を調べた。メタクリル酸メチルの重合率は91%、数平均分子量は10600(開始剤1分子からポリマー1分子が生成すると仮定した計算値は9100)、重量平均分子量は12300、Mw/Mnは1.16であり、GPC曲線は単峰性であった。

【0046】実施例10を実施例9と比較すれば明らかなように、重合率を増大させると、それにほぼ比例して得られる重合体の数平均分子量(Mn)が増大し、Mw/Mnの値が1に近い値に保たれていることがわかる。

【0047】比較例1

メタクリル酸メチル3.42mL(32.0ミリモル)、トルエン3.17mL及びn-オクタン0.693mLをシュレンク反応管に採取し、均一に混合した。

この混合溶液にアルミニウムトリイソプロポキシドの125mmol/Lトルエン溶液5.12mL(0.688ミリモル)を加え、次いで、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムの5mmol/Lトルエン溶液3.20mL(0.0160ミリモル)を室温で加え、よく攪拌し、最後に2,2-ジクロロアセトフェノンの807mmol/Lトルエン溶液0.396mL(0.320ミリモル)を加えた。これを100°Cに加温することにより重合反応を開始させた。

【0048】重合反応を開始して47時間後、重合反応系を冷却することにより重合反応を停止させた以外は、実施例1と同様に処理して重合反応の結果を調べた。その結果、メタクリル酸メチルの重合率は75%、数平均分子量は31800(開始剤1分子からポリマー1分子が生成すると仮定した計算値は7500)、重量平均分子量は39100、Mw/Mnは1.23であった。

【0049】実施例10と比較例1とを比較すれば明らかなように、金属錯体としてクロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムを用いた場合、金属錯体としてジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムを用いた場合に比べ分子量分布は狭く、数平均分子量は、開始剤(2,2-ジクロロアセトフェノン)1分子からポリマー1分子が生成すると仮定した計算値によく一致し、また比較的速く重合が完結することがわかる。

【0050】実施例11

メタクリル酸メチル4.62mL(43.1ミリモル)、トルエン15.5mL及びn-オクタン0.940mLをシュレンク反応管に採取し、均一に混合した。この混合溶液にクロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム83.8mg(0.108ミリモル)を室温で加え、よく攪拌し、最後に2,2-ジクロロアセトフェノンの807mmol/Lトルエン溶液0.534mL(0.431ミリモル)を加えた。これを100°Cに加温することにより重合反応を開始させた。

【0051】重合反応を開始して5時間後、重合反応系を冷却することにより重合反応を停止させた以外は、実施例1と同様に処理して重合反応の結果を調べた。その結果、メタクリル酸メチルの重合率は32%、数平均分子量は3500、重量平均分子量は4200、Mw/Mnは1.20であり、GPC曲線は単峰性であった。

【0052】実施例12

実施例11において、重合反応を開始して52時間後に重合反応を停止させた以外は、実施例11と同様に処理して重合反応の結果を調べた。メタクリル酸メチルの重合率は92%、数平均分子量は10500、重量平均分子量は12200、Mw/Mnは1.16であり、GPC曲線は単峰性であった。

【0053】実施例12を実施例11と比較すれば明ら

かなように、重合率を増大させると、それにはほぼ比例して得られる重合体の数平均分子量 (M_n) が増大し、 M_w/M_n の値が 1 に近い値に保たれていることがわかる。

【0054】実施例 13

メタクリル酸メチル 8.53 mL (79.7 ミリモル)、トルエン 2.23 mL 及び n-オクタン 1.79 mL をシュレンク反応管に採取し、均一に混合した。この混合溶液にアルミニウムトリイソプロポキシドの 1.25 mmol/L トルエン溶液 6.38 mL (0.798 ミリモル) を加え、次いで、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム 61.9 mg (0.797 ミリモル) を室温で加え、よく攪拌し、最後に 2-クロロ-2,4,4-トリメチルグルタル酸ジメチルの 79.7 mmol/L トルエン溶液 1.00 mL (0.797 ミリモル) を加えた。これを 100°C に加温することにより重合反応を開始させた。

【0055】重合反応を開始して 4 時間後、重合反応系を冷却することにより重合反応を停止させた以外は、実施例 1 と同様に処理して重合反応の結果を調べた。その結果、メタクリル酸メチルの重合率は 5.4%、数平均分子量は 5500、重量平均分子量は 6200、 M_w/M_n は 1.12 であり、GPC 曲線は単峰性であった。

【0056】実施例 14

実施例 13において、重合反応を開始して 1.4 時間後に重合反応を停止させた以外は、実施例 13 と同様に処理して重合反応の結果を調べた。メタクリル酸メチルの重合率は 9.2%、数平均分子量は 9600、重量平均分子量は 10500、 M_w/M_n は 1.09 であり、GPC 曲線は単峰性であった。

【0057】実施例 14 を実施例 13 と比較すれば明らかなように、重合率を増大させると、それにはほぼ比例して得られる重合体の数平均分子量 (M_n) が増大し、 M_w/M_n の値が 1 に近い値に保たれていることがわかる。

【0058】実施例 15

実施例 13において、重合温度を 80°C にし、重合反応を開始して 7 時間後に重合反応を停止させた以外は、実施例 13 と同様にして重合反応の結果を調べた。メタクリル酸メチルの重合率は 2.8%、数平均分子量は 2700、重量平均分子量は 3000、 M_w/M_n は 1.14 であり、GPC 曲線は単峰性であった。

【0059】実施例 16

実施例 15において、重合反応を開始して 5.1 時間後に重合反応を停止させた以外は、実施例 15 と同様に処理して重合反応の結果を調べた。メタクリル酸メチルの重合率は 9.1%、数平均分子量は 9200、重量平均分子量は 10400、 M_w/M_n は 1.13 であり、GPC 曲線は単峰性であった。

【0060】実施例 16 を実施例 15 と比較すれば明ら

かなように、重合率を増大させると、それにはほぼ比例して得られる重合体の数平均分子量 (M_n) が増大し、 M_w/M_n の値が 1 に近い値に保たれていることがわかる。

【0061】実施例 17

メタクリル酸メチル 8.48 mL (79.2 ミリモル)、トルエン 8.56 mL 及び n-オクタン 1.78 mL をシュレンク反応管に採取し、均一に混合した。この混合溶液にクロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム 61.5 mg (0.792 ミリモル) を室温で加え、よく攪拌し、最後に 2-クロロ-2,4,4-トリメチルグルタル酸ジメチルの 79.7 mmol/L トルエン溶液 0.994 mL (0.792 ミリモル) を加えた。これを 100°C に加温することにより重合反応を開始させた。

【0062】重合反応を開始して 3 時間後、重合反応系を冷却することにより重合反応を停止させた以外は、実施例 1 と同様に処理して重合反応の結果を調べた。その結果、メタクリル酸メチルの重合率は 3.6%、数平均分子量は 4100、重量平均分子量は 4700、 M_w/M_n は 1.14 であり、GPC 曲線は単峰性であった。

【0063】実施例 18

実施例 17において、重合反応を開始して 2.7 時間後に重合反応を停止させた以外は、実施例 17 と同様に処理して重合反応の結果を調べた。メタクリル酸メチルの重合率は 9.1%、数平均分子量は 9900 (開始剤 1 分子からポリマー 1 分子が生成すると仮定した計算値は 9100)、重量平均分子量は 11100、 M_w/M_n は 1.13 であり、GPC 曲線は単峰性であった。

【0064】実施例 18 を実施例 17 と比較すれば明らかなように、重合率を増大させると、それにはほぼ比例して得られる重合体の数平均分子量 (M_n) が増大し、 M_w/M_n の値が 1 に近い値に保たれていることがわかる。

【0065】比較例 2

メタクリル酸メチル 8.48 mL (79.2 ミリモル)、トルエン 8.56 mL 及び n-オクタン 1.78 mL をシュレンク反応管に採取し、均一に混合した。この混合溶液にジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム 75.9 mg (0.792 ミリモル) を室温で加え、よく攪拌し、最後に 2-クロロ-2,4,4-トリメチルグルタル酸ジメチルの 79.7 mmol/L トルエン溶液 0.994 mL (0.792 ミリモル) を加えた。これを 100°C に加温することにより重合反応を開始させた。

【0066】重合反応を開始して 7.7 時間後、重合反応系を冷却することにより重合反応を停止させた以外は、実施例 1 と同様に処理して重合反応の結果を調べた。その結果、メタクリル酸メチルの重合率は 9.1%、数平均分子量は 21800 (開始剤 1 分子からポリマー 1 分子

が生成すると仮定した計算値は9100)、重量平均分子量は39900、Mw/Mnは1.83であり、GPC曲線は単峰性であった。

【0067】実施例18と比較例2とを比較すれば明らかなように、金属錯体としてクロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムを用いた場合、金属錯体としてジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムを用いた場合に比べ分子量分布は狭く、数平均分子量は、開始剤(2-クロロ-2,4,4-トリメチルグルタル酸ジメチル)1分子からポリマー1分子が生成すると仮定した計算値によく一致し、また比較的速く重合が完結することがわかる。

【0068】実施例19

実施例17において、重合温度を80°Cにし、重合反応を開始して8時間後に重合反応を停止させた以外は、実施例17と同様にして重合反応の結果を調べた。メタクリル酸メチルの重合率は29%、数平均分子量は3100、重量平均分子量は3700、Mw/Mnは1.17であり、GPC曲線は単峰性であった。

【0069】実施例20

実施例19において、重合反応を開始して9.5時間後に重合反応を停止させた以外は、実施例19と同様に処理して重合反応の結果を調べた。メタクリル酸メチルの重合率は90%、数平均分子量は10000、重量平均分子量は11000、Mw/Mnは1.10であり、GPC曲線は単峰性であった。

【0070】実施例20を実施例19と比較すれば明らかなように、重合率を増大させると、それには比例して得られる重合体の数平均分子量(Mn)が増大し、Mw/Mnの値が1に近い値に保たれていることがわかる。

【0071】実施例21

メタクリル酸メチル6.11mL(57.1ミリモル)、トルエン1.60mL及びn-オクタン1.28mLをシュレンク反応管に採取し、均一に混合した。この混合溶液にアルミニウムトリイソプロポキシドの12.5mmol/Lトルエン溶液4.58mL(0.573ミリモル)を加え、次いで、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム44.3mg(0.571ミリモル)を室温で加え、よく攪拌し、最後に2-クロロ-2,4,4-トリメチルグルタル酸ジメチルの797mmol/Lトルエン溶液0.716mL(0.571ミリモル)を加えた。これを100°Cに加温することにより重合反応を開始させた。

【0072】重合反応を開始して5.1時間後、重合反応系を冷却することにより重合反応を停止させた以外は、実施例1と同様に処理して重合反応の結果を調べた。その結果、メタクリル酸メチルの重合率は90%、数平均分子量は9800、重量平均分子量は10600、Mw/Mnは1.09であり、GPC曲線は単峰性であっ

た。

【0073】実施例22

実施例21において、重合反応を開始して5.1時間後にメタクリル酸メチル6.11mL(57.1ミリモル)追加し、更に6.7時間後に重合反応系を冷却することにより重合反応を停止させた以外は、実施例21と同様に処理して重合反応の結果を調べた。メタクリル酸メチルの重合率は19.6%、数平均分子量は21800、重量平均分子量は23800、Mw/Mnは1.09であり、GPC曲線は単峰性であった。

【0074】実施例22を実施例21と比較すれば明らかなように、重合率を増大させると、それには比例して得られる重合体の数平均分子量(Mn)が増大し、Mw/Mnの値が1に近い値に保たれていることがわかる。

【0075】実施例23

スチレン6.50mL(56.8ミリモル)、トルエン1.00mL及びテトラリン1.42mLをシュレンク反応管に採取し、均一に混合した。この混合溶液にアルミニウムトリイソプロポキシドの250mmol/Lトルエン溶液4.54mL(1.14ミリモル)を加え、次いで、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム22.0mg(0.283ミリモル)を室温で加え、よく攪拌し、最後に2-ブロモ-2-メチルプロパン酸エチルの776mmol/Lトルエン溶液0.732mL(0.568ミリモル)を加えた。これを100°Cに加温することにより重合反応を開始させた。

【0076】重合反応を開始して2.0時間後、重合反応系を冷却することにより重合反応を停止させた以外は、実施例1と同様に処理して重合反応の結果を調べた。その結果、スチレンの重合率は35%、数平均分子量は4300、重量平均分子量は5100、Mw/Mnは1.18であり、GPC曲線は単峰性であった。

【0077】実施例24

実施例23において、重合反応を開始して9.6時間後に重合反応を停止させた以外は、実施例23と同様に処理して重合反応の結果を調べた。スチレンの重合率は91%、数平均分子量は9800、重量平均分子量は11200、Mw/Mnは1.15であり、GPC曲線は単峰性であった。

【0078】実施例24を実施例23と比較すれば明らかなように、重合率を増大させると、それには比例して得られる重合体の数平均分子量(Mn)が増大し、Mw/Mnの値が1に近い値に保たれていることがわかる。

【0079】比較例3

スチレン6.50mL(56.8ミリモル)、トルエン1.00mL及びテトラリン1.42mLをシュレンク反応管に採取し、均一に混合した。この混合溶液にアル

ミニウムトリイソプロポキシドの250mmol/Lトルエン溶液4.54mL(1.14ミリモル)を加え、次いで、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム27.1mg(0.283ミリモル)を室温で加え、よく攪拌し、最後に2-プロモ-2-メチルプロパン酸エチルの776mmol/Lトルエン溶液0.732mL(0.568ミリモル)を加えた。これを10°Cに加温することにより重合反応を開始させた。

【0080】重合反応を開始して82時間後、重合反応系を冷却することにより重合反応を停止させた以外は、実施例1と同様に処理して重合反応の結果を調べた。その結果、ステレンの重合率は87%、数平均分子量は10100、重量平均分子量は15500、M_w/M_nは1.53であった。

*

*【0081】実施例24と比較例3とを比較すれば明らかなように、金属錯体としてクロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムを用いた場合、金属錯体としてジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムを用いた場合に比べ分子量分布は狭いことがわかる。

【0082】

【発明の効果】本発明のリビングラジカル重合開始剤系によれば、ラジカル重合性単量体、例えば(メタ)アクリル酸エステル(特にメタクリル酸メチル)又は芳香族ビニル化合物(特にステレン)をリビングラジカル重合させる際に、少量の遷移金属錯体の使用で、分子量を制御しつつ副反応を抑制し、分子量分布の狭い重合体を製造できる。

フロントページの続き

(72)発明者 安藤 剛

京都府京都市左京区川端丸太町東丸太町21
T S D マンション201

F ターム(参考) 4J015 DA09